

8

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. April 2002 (04.04.2002)**

**PCT**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/26926 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:** C11D 17/00,  
1/825, 3/37

Thomas [DE/DE]; Holbeinstrasse 11, 40789 Monheim (DE). RICHTER, Bernd [DE/DE]; In den Weiden 61, 42799 Leichlingen (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, 40591 Düsseldorf (DE). BAYERSDÖRFER, Rolf [DE/DE]; Am Nettchesfeld 17, 40589 Düsseldorf (DE).

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP01/10807

**(81) Bestimmungsstaaten (national):** AU, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, ZA.

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 19. September 2001 (19.09.2001)

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**(30) Angaben zur Priorität:**

100 48 058.6 28. September 2000 (28.09.2000) DE  
101 08 153.7 20. Februar 2001 (20.02.2001) DE

**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40191 Düsseldorf (DE).

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** HOLDERBAUM,



**WO 02/26926 A1**

**(54) Title: RECESSED TABLETS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF**

**(54) Bezeichnung: MULDENTABLETTEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

**(57) Abstract:** The invention relates to detergent or cleanser tablets, which have at least one cavity and whose content of non-ionic surfactants ranges from 5 to 25 wt. % with regard to the tablet. In multi-phase tablets, it is sufficient to add an appropriate material to the mixture that forms the phase containing the cavity. The invention also relates to a method for producing recessed tablets.

**(57) Zusammenfassung:** Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die mindestens eine Kavität umfassen und deren Gehalt an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Tablette, beträgt. Bei mehrphasigen Tabletten genügt ein entsprechender Zusatz zu dem Gemisch, welches die Phase bildet, die die Kavität aufweist. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Muldentabletten.

**"Muldentabletten und Verfahren zu ihrer Herstellung"**

---

Die Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittabletten in Form von Muldentabletten, d.h. Tabletten, die an einer ihrer Flächen mindestens eine Kavität aufweisen. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Muldentabletten oder Mulden-Tabs. Dabei wird in eine (im Regelfall die obere) Seite einer großvolumigen Tablette eine Mulde eingeprägt, die in einem anschließenden Konfektioniergang mit einem anderen Material befüllt, insbesondere ausgegossen werden kann.

Bei der Herstellung von Muldentabletten treten ganz besondere Probleme auf, da die Tabletteneroberfläche nicht eben, sondern profiliert ist. Daraus ergeben sich für die verschiedenen Oberflächengeometrien des entsprechenden Prägeelementes unterschiedliche Druck- und Abrasionsverhältnisse. Da die Neigung zum Anhaften von zu verpressenden Substanzen am Prägeelement unter anderem vom spezifischen Flächendruck und den von der Oberflächengeometrie bestimmten Druckvektoren abhängig ist, neigen bestimmte Teile eines Prägeelement-Profils besonders zu Anhaftungen oder Anbackungen. Solche Anhaftungen führen in der Abfolge vieler Pressungen zu sich steigernden Rauhigkeiten der Tabletteneroberfläche an den entsprechenden Stellen, die zu Abweichungen in den Mengenanteilen der Substanzen und zudem zum Tablettenerbruch führen können. Bricht eine Tablette in der Tablettierpresse, führt dies zu erheblichen Beeinträchtigungen des Herstellungsprozesses.

Eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems besteht darin, die Geometrie der Kavität bzw. Mulde so zu wählen, daß Anhaftungen und Kantenbruch am Muldenrand vermieden werden. Oft sind jedoch aus technischer (z. B. Volumen der Mulde bei gegebener Tablettengröße) oder ästhetischer Sicht die Variationsmöglichkeiten äußerst beschränkt. Auch eine Oberflächenausrüstung des Preßstempels mit Antihafmaterialien kann zur Reduktion der Anhaftungsneigung genutzt werden. Allerdings sind die im Stand der Technik bekannten Materialien mit dem Nachteil geringer Standzeiten behaftet, die den häufigen Wechsel der Werkzeuge erforderlich machen. Das der Erfindung zugrundeliegende technische Problem besteht darin, die zu tablettierende Mischung durch Zusatz bestimmter Stoffe so zu gestalten, daß Anhaftungen am Preßwerkzeug und Brucherscheinungen an den Rändern der Kavität verringert bzw. ganz vermieden werden. Dieses Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in den zu tablettierenden Mischungen ein Einsatz von Niotensiden und insbesondere Niotensidgemischen in bestimmten Mengenbereichen erfolgt. Bei mehrphasigen (insbesondere mehrschichtigen) Tabletten genügt ein entsprechender Zusatz zu dem Gemisch, welches die Phase bildet, welche bei der Endverpressung Kontakt zu dem Preßstempel hat, der die Kavität in die Tabletten einpreßt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, umfassend mindestens eine Kavität, wobei der Gehalt der Tabletten an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Tablette, beträgt.

Der Einsatz von nichtionischen Tensiden in den genannten Mengen führt zu einer Verringerung der Anhafterscheinungen an dem nicht-planen Preßwerkzeug und zu einem deutlich verringerten Auftreten von Kantenbrcherscheinungen an den Muldenrändern. Bei mehrphasigen Tabletten genügt eine entsprechende Zusammensetzung der Phase, welche die Kavität aufweist, d.h. des Vormischs, das mit dem nicht-planen Preßstempel bei der Endverpressung in Berührung kommt. Da bei Vorverdichtungsschritten (etwa bei der Herstellung zweischichtiger Tabletten) das erste Vorgemisch durch Andrücken mit dem Stempel nur leicht verdichtet wird, treten hier keine Anhaftungs- oder Kantenbruch-erscheinungen auf. Erst bei der Endverpressung werden die Kräfte so groß, daß die genannten Probleme zu befürchten sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, umfassend mindestens eine Kavität, wobei der Gehalt der Phase, die die Kavität aufweist, an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, beträgt.

In einem Tablettierungsvorgang kann naturgemäß nur ein Körper hergestellt werden, der senkrechte seitliche Begrenzungsflächen aufweist (Möglichkeit des Ausstoßens aus der Matrize). Üblicherweise sind die Boden- und „Deckel“-Fläche horizontal, d.h. sie und die Randfläche(n) stehen orthogonal aufeinander. Tabletten, die mindestens eine Kavität aufweisen (sogenannte Muldentabletten), besitze diese Kavität aus den vorstehend genannten Gründen an ihrer Ober- oder Unterseite. Aus Gründen des vereinfachten Ausstoßvorgangs aus der Matrize ist der Unterstempel (und damit die Unterseite) meist plan gestaltet, während sich auf dem Oberstempel mindestens eine Erhebung befindet, welche die Kavität in die Oberseite der Tablette einprägt. Die erfindungsgemäßen Tabletten (nachstehend auch als „Basisformkörper“ bezeichnet) können jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achtseitig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Basisformkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasten“) Kanten bevorzugt.

Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Tabletten bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale,

konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achtseitig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Basisformkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Das Problem der Kantenbrucherscheinungen an den Muldenrändern und der Anhaftung an den Erhebungen der Preßstempel tritt verstärkt dann auf, wenn der Randwinkel der Mulde größer wird. Auf der anderen Seite ist ein nahe bei  $90^\circ$  liegender Randwinkel bevorzugt, da flache Mulden/Kavitäten nur geringe Volumina aufweisen, während „steile“ Kavitäten bei kleiner Öffnungsfläche große Volumina besitzen können. Die erfindungsgemäße Lösung ist besonders bei solchen Problemfällen geeignet. Entsprechende Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Kavität seitliche Begrenzungswände aufweist, welche orthogonal zur Grundfläche stehen, sind bevorzugte Ausführungsformen.

Zwischen den Extremen einer halbkugel- oder halbellipsoidförmigen Mulde (keine geraden seitlichen Begrenzungsflächen) oder einer zylinderförmigen Mulde (gerade seitliche Begrenzungsflächen, welche orthogonal auf einen parallel zur Grundfläche stehenden Muldenboden treffen) sind mannigfaltige Übergänge möglich. Generell treten dabei die Probleme verstärkt auf, wenn die seitlichen Begrenzungsflächen gerade sind, d.h. wenn die kürzeste Verbindungsline vom Muldenrand zum Muldenboden eine Gerade ist und keine Kurve. Da hierbei die erfindungsgemäßen Vorteile deutlicher zutage treten, sind entsprechende erfindungsgemäße Tabletten bevorzugt. Bei den geraden seitlichen Begrenzungswänden wiederum treten die Probleme deutlicher hervor, je steiler diese sind (siehe oben), was im Extremfall zu den vorstehend geschilderten Winkeln von  $90^\circ$  führt (Winkel kleiner  $90^\circ$  zwischen Muldenboden und seitlicher Begrenzungsline sind technisch nicht möglich, da sonst die Bodenfläche der Mulde größer wäre als die Öffnungsfläche). Bei diesem Extremfall treten die erfindungsgemäßen Vorteile am deutlichsten hervor. Allerdings lassen sich auch Mulden mit „geraden“ seitlichen Wänden und nicht-orthogonalen Winkeln herstellen, was technisch bevorzugt ist. Solche Mulden, die einen Konus aufweisen, besitzen Vorteile bei späteren Befüllvorgängen, so daß erfindungsgemäße Tabletten, bei welchen der vorstehend erläuterte Winkel zwischen  $90$  und  $120^\circ$ , vorzugsweise zwischen  $91$  und  $110^\circ$ , besonders bevorzugt zwischen  $92$  und  $100^\circ$  und insbesondere zwischen  $93$  und  $98^\circ$  beträgt, bevorzugt sind.

Die Größe der Mulde bzw. Kavität im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, ob und mit welchen Substanzen in welchen Aggregatzuständen die Mulde bzw. Kavität gefüllt werden soll, kann die Größe der Mulde variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Wasch- und Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis von Basisformkörper zu Muldenvolumen im Bereich von  $1:1$  bis  $100:1$ , vorzugsweise von  $2:1$  bis  $80:1$ , besonders bevorzugt von  $3:1$  bis  $50:1$  und insbesondere von  $4:1$  bis  $30:1$  beträgt.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den Oberflächenanteilen machen, die der Basisformkörper bzw. die Muldenöffnung an der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmachen. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, bei denen die Oberfläche der Kavitätsöffnung 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche der Tablette ausmacht.

Hat beispielsweise der Gesamtformkörper Abmessungen von 20 x 20 x 40 mm und somit eine Gesamtoberfläche von 40 cm<sup>2</sup>, so sind Muldenfüllungen bevorzugt, die eine Oberfläche von 0,4 bis 10 cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,8 bis 8 cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von 1,2 bis 6 cm<sup>2</sup> und insbesondere von 1,6 bis 4 cm<sup>2</sup> aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Muldentabletten enthalten nichtionische(s) Tensid(e). Darüberhinaus können sie (insbesondere, wenn es sich um Waschmitteltablatten handelt) anionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen enthalten. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht bei Waschmitteltablatten Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt von Waschmitteltablatten liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Ester-sulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

In maschinellen Geschirrspülmitteln werden als Tenside üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Bei erfindungsgemäßen Reinigungsmitteltabletten haben daher Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside eine geringere Bedeutung. Die nichtionischen Tenside, die erfindungsgemäß sowohl bei den Reinigungsmitteltabletten als auch bei Waschmitteltabletten in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% in den Mitteln enthalten sind, werden nachfolgend beschrieben.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als solche nichtionischen Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vor teilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>8-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Mono-glykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nicht-ionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fett-säuremethylester.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fetalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Es ist bei erfindungsgemäßen Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen besonders bevorzugt, daß sie ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Hier sind also Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, die nicht-ionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, in Mengen von 5,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 6,0 bis 17,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 6,5 bis 15 und insbesondere von 7,0 bis 12,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Tablette bzw. die Phase, die die Kavität aufweist, enthalten.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist. Entsprechende Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das/die Niotensid(e) ethoxylierte(s) Niotensid(e) ist/sind, das/die aus C<sub>6-20</sub>-Monohydroxyalkanolen oder C<sub>6-20</sub>-Alkylphenolen oder C<sub>16-20</sub>-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n), sind demnach bevorzugt.

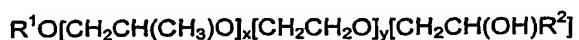
Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>16</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Moleköl. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Moleköl bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropyle Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

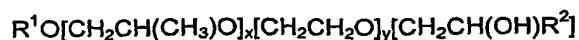
Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropyle/Polyoxyethylen/Polyoxypropyle-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropyle mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropyle, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes Tensid lässt sich durch die Formel



beschreiben, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nichtionische Tenside der Formel



enthalten, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$

für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht, sind daher bevorzugt.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x  $\geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-CH_3$  oder  $-CH_2CH_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls x  $\geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesonders von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Zusammenfassend sind Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie bzw. die Phase, die die Kavität aufweist, endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht,  $x$  für Werte zwischen 1 und 30,  $k$  und  $j$  für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen  $x$  für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

Mit besonderem Vorzug werden Mischungen unterschiedlicher Niotenside in den erfindungsgemäß Tablettens eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die einen Gehalt von

- a) 1,0 bis 4,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- b) 4,0 bis 24,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“),

jeweils bezogen auf die gesamte Tablette bzw. die Phase, die die Kavität aufweisen, aufweisen.

Die nichtionischen Tenside aus der Gruppe a) wurden bereits weiter oben ausführlich beschrieben, wobei sich für die maschinellen Geschirrspülmittel, welche die vorstehend genannten Mischungen enthalten, besonders  $C_{12-14}$ -Fettalkohole mit 5EO und 4PO und  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit durchschnittlich 9 EO als herausragend erwiesen haben. Mit ähnlichem Vorzug sind auch endgruppenverschlossene Niotenside, insbesondere  $C_{12-18}$ -Fettalkohol-9 EO-Butylether, einsetzbar.

Tenside aus der Gruppe b) zeigen herausragende Klarspüleffekte und mindern die Spannungsrißkorrosion an Kunststoffen. Weiterhin besitzen sie die Vorteilhafte Eigenschaft, daß ihr Netzverhalten über den gesamten üblichen Temperaturbereich hinweg konstant ist. Besonders bevorzugt sind die Tenside aus der Gruppe b) hydroxylgruppenhaltige alkoxylierte Alkohole, wie sie in der EP 300 305 beschrieben sind, deren Offenbarung hier ausdrücklich aufgenommen wird. Sämtliche dort offenbarten Hydroxymischether sind ausnahmslos mit Vorzug als Tensid aus der Gruppe b) in den erfindungsgemäß bevorzugten Geschirrspülmitteln enthalten.

Die Mengen, in denen die Tenside aus den Gruppen a) und b) in erfindungsgemäß bevorzugten Geschirrspülmitteltabletten enthalten sein können, variieren je nach gewünschtem Produkt und liegen vorzugsweise innerhalb engerer Bereiche. Besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten enthalten

- a) 1,5 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 1,75 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 2,5 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- b) 4,5 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 15,0 Gew.-% und insbesondere 7,0 bis 10,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“),

jeweils bezogen auf die gesamte Tablette bzw. die Phase, die die Kavität aufweist.

Die Einbringung des/der nichtionischen Tensid(s/e) in die erfindungsgemäßen Mittel kann auf unterschiedliche Art erfolgen. Die Tenside können beispielsweise in geschmolzenem Zustand auf das ansonsten fertig konfektionierte zu verpressende Vorgemisch aufgesprührt werden oder dem Vorgemisch in Form von Compounds oder Tensid-Zubereitungsformen zugegeben werden. Besonders bevorzugt ist es, teilchenförmigen Vorgemischen hohntensidhaltige Partikel, sogenannte „Klarspülerpartikel“ zuzugeben.

Diese „Klarspülerpartikel“ können als teilchenförmige Komponente dem zu verpressenden Vorgemisch zugegeben werden, wobei sowohl über die Menge an Klarspülerpartikeln als auch über deren Gehalt an nichtionischen Tensiden die Menge an Tensiden im Endprodukt (bzw. in der betreffenden Phase des Endprodukts) beeinflußt werden kann. Vorgemische zum Verpressen zu erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bzw. Phasen davon enthalten bevorzugt einen teilchenförmigen Klarspüler, der bezogen auf sein Gewicht

- a) 20 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Trägermaterialien aus der Gruppe der Gerüststoffe,
- b) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside sowie
- c) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe,

enthält.

Besonders bevorzugte Klarspülerpartikel enthalten als Trägerstoff(e) a) ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Phosphate, Carbonate, Hydrogencarbonate und/oder Silikate in Mengen von 25 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere von 45 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, enthält. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

Unter den Phosphaten sind wiederum die Alkalimetallphosphate als Trägermaterialien für die Klarspülerpartikel besonders bevorzugt. Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren ( $HPO_3$ )<sub>n</sub> und Orthophosphorsäure  $H_3PO_4$  neben höher-

molekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04  $\text{gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natumtrimesephosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Mischung versprührt wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kalumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33  $\text{gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat ( $\text{KPO}_3$ )<sub>x</sub>] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066  $\text{gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisches Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

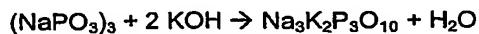
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62  $\text{gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von 2,536  $\text{gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasisches Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56  $\text{gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkali-

scher Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischen Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygrokopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$  10,4 beträgt.

Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  bzw. des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygrokopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO-[P(O)(ONa)-O]}_n\text{-Na}$  mit  $n=3$ . In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei  $60^\circ$  ca. 20 g, bei  $100^\circ$  rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $25\% \text{ K}_2\text{O}$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese Phosphate sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu Phosphaten als Trägermaterialien eingesetzt werden können, sind Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, wobei die Alkalimetallsalze und darunter besonders die Kalium- und/oder Natriumsalze bevorzugt sind. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten enthalten Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 25 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 35 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der in ihnen enthaltenen Klarspülerpartikel.

Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu den genannten Phosphaten und/oder Carbonaten/Hydrogencarbonaten in den Reinigungsmitteltabletten enthalten sein können, sind Silikate, wobei die Alkalimetallsilikate und darunter besonders die amorphen und/oder kristallinen Kalium- und/oder Natriumdisilikate bevorzugt sind.

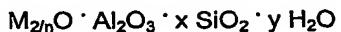
Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Über trocknung hervorgerufen werden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und über trocknete röntgenamorphe Silikate.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten können als Trägermaterialien oder in der übrigen Feststoffmatrix auch Zeolithe enthalten, wobei bevorzugte Mittel keinen Zeolith als Trägermaterial in den Klarspülerpartikeln und besonders bevorzugte Reinigungsmitteltabletten gar

keinen Zeolith enthalten. Bei erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten ist der Einsatz von Zeolith hingegen bevorzugt.

Zeolithe weisen die allgemeine Formel



auf, in der M ein Kation der Wertigkeit n ist, x für Werte steht, die größer oder gleich 2 sind und y Werte zwischen 0 und 20 annehmen kann. Die Zeolithstrukturen bilden sich durch Verknüpfung von  $AlO_4$ -Tetraedern mit  $SiO_4$ -Tetraedern, wobei dieses Netzwerk von Kationen und Wassermolekülen besetzt ist. Die Kationen in diesen Strukturen sind relativ mobil und können in unterschiedlichen Graden durch andere Kationen ausgetauscht sein. Das interkristalline „zeolithische“ Wasser kann je nach Zeolithtyp kontinuierlich und reversibel abgegeben werden, während bei einigen Zeolithtypen auch strukturelle Änderungen mit der Wasserabgabe bzw. -aufnahme einhergehen.

In den strukturellen Untereinheiten bilden die „primären Bindungseinheiten“ ( $AlO_4$ -Tetraeder und  $SiO_4$ -Tetraeder) sogenannte „sekundäre Bindungseinheiten“, die die Form ein- oder mehrfacher Ringe besitzen. So treten in verschiedenen Zeolithen beispielsweise 4-, 6- und 8-gliedrige Ringe auf (als S4R, S6R und S8R bezeichnet), andere Typen werden über vier- und sechsgliedrige Doppelringprismen verbunden (häufigste Typen: D4R als viereckiges bzw. D6R als sechseckiges Prisma). Diese „sekundären Untereinheiten“ verbinden unterschiedliche Polyhedra, die mit griechischen Buchstaben bezeichnet werden. Am verbreitetsten ist hierbei ein Vielfächner, der aus sechs Quadraten und acht gleichseitigen Sechsecken aufgebaut ist und der als „ $\beta$ “ bezeichnet wird. Mit diesen Baueinheiten lassen sich mannigfaltige unterschiedliche Zeolithe realisieren. Bislang sind 34 natürliche Zeolith-Mineralien sowie ungefähr 100 synthetische Zeolithe bekannt.

Der bekannteste Zeolith, Zeolith 4 A, stellt eine kubische Zusammenstellung von  $\beta$ -Käfigen dar, die durch D4R-Untereinheiten verknüpft sind. Er gehört der Zeolith-Strukturgruppe 3 an und sein dreidimensionales Netzwerk weist Poren von 2,2 Å und 4,2 Å Größe auf, die Formeleinheit in der Elementarzelle lässt sich mit  $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$  beschreiben.

Wenn Zeolithe eingesetzt werden, werden bevorzugt Zeolithe vom Faujasit-Typ eingesetzt. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechsring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche *Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92*). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

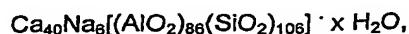
Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus  $\beta$ -Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die  $\beta$ -Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüber hinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und lässt sich durch die Formel  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$  beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: *Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177*).

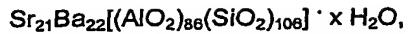
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff „Zeolith vom Faujasit-Typ“ alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß einsetzbar, wobei die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich zu Tage treten, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen. Denkbar ist beispielsweise auch, daß man die minimale Menge eines Zeoliths vom Faujasit-Typ (0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers) einsetzt und als restliches Abpuderungsmittel herkömmlichen Zeolith A verwendet. Bevorzugt ist aber in jedem Fall, daß das Abpuderungsmittel ausschließlich aus einem oder mehreren Zeolithen vom Faujasit-Typ besteht, wobei Zeolith X wiederum bevorzugt ist.

Die Aluminiumsilikate, die in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

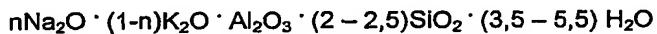
Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:





in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

Kommerziell erhältlich und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann.

Auch Zeolithe vom Y-Typ sind kommerziell erhältlich und lassen sich beispielsweise durch die Formeln



in denen x für Zahlen zwischen 0 und 276 steht und die Porengrößen von 8,0 Å aufweisen, beschreiben.

Die vorstehend genannten Buildersubstanzen können als Trägermaterialien in den Klarspülerpartikeln enthalten sein, sie können aber auch zusätzlich oder nur ausschließlich Bestandteil der „Übrigen“ Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten sein.

Als zweiten Bestandteil enthalten die Klarspülerpartikel, die in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten eingesetzt werden können, nichtionische(s) Tensid(e), die bereits weiter oben ausführlich beschrieben wurden. Auch für den Fall, daß die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten das/die Niotensid(e) in Form separater Klarspülerpartikel enthalten, sind solche Tabletten bevorzugt, bei denen der teilchenförmige Klarspüler als nichtionische Tenside b) Mischungen von alkoxylierten Alkoholen und Hydroxymischethern in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 10,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 11 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, enthält.

Die erfindungsgemäßen Muldentabletten können weitere Inhaltsstoffe enthalten, die entweder als Wirk- oder Hilfsstoffe in den Klarspülerpartikeln lokalisiert oder auf andere Weise in die Mittel ein-

gearbeitet sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben und können jeweils als weitere Wirk- oder Hilfsstoffe in den Klarspülerpartikeln enthalten sein, sie können aber auch zusätzlich oder nur ausschließlich Bestandteil der „Übrigen“ Muldentabletten sein.

Bei Einsatz von Klarspülerpartikeln sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, bei denen der teilchenförmige Klarspüler als weitere Wirk- und/oder Hilfsstoffe c) ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Farbstoffe, Duftstoffe, Entschäumer, Polymere, Belagsinhibitoren, Silberschutzmittel, Enzyme und/oder Mischungen hieraus in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, enthält.

Neben den vorstehend genannten Stoffen sind auch Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Cobuilder, Chealt- und Komplexbildner, wasserenthärtende Substanzen, Acidifizierungs- und/oder Alkalisierungsmittel sowie Stell-, Trenn- und Antiklumpmittel als Bestandteile der erfindungsgemäßen Muldentabletten bevorzugt. Im Falle der drei erstgenannten Substanzen ist es von Vorteil, diese nicht in die Klarspülerpartikel zu inkorporieren.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Muldentabletten bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder Farb- und/oder Duftstoffe, soil-release-Polymere, optischen Aufheller, Farübertragungs- oder Vergrauungsinhibitoren in Mengen von 25 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels, enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Dabei ist „Natriumpercarbonat“ eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung  $2\ Na_2CO_3 \cdot 3\ H_2O_2$  und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte  $2,14\ g/cm^3$ , das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxohydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coating-

verfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citrathydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Mitteln enthalten sind. In den erfindungsgemäßen Mitteln können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoësäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoësäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)],  $\alpha$ -Carboxybenzamidperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Dperoxycarbonsäure, 1,9-Dperoxyazelainsäure, Diperocysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, sind beispielsweise Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetyléthylendiamin (TAED), Tetraacetylmethylenediamin (TAMD) und Tetraacetylhexylenediamin (TAHD), aber auch Pentaace-

tylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und Isatosäureanhydrid (ISA).

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylenediamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und Enolester sowie acetylertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acyierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetylertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaptoplactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylenediamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangan-

sulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Weiter bevorzugte Muldentabletten sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Die genannten Korrosionsinhibitoren können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine ebenfalls in die Muldentabletten eingearbeitet werden, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemesche der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentinus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise

se aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulat kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, betragen.

Weitere Inhaltsstoffe, die Bestandteil der erfindungsgemäßen Mittel sein können, sind beispielsweise Cobuilder, Farbstoffe, Duftstoffe, soil-release-Verbindungen, soil-repellents, Antioxidantien, Fluoreszenzmittel, Schauminhibitoren, Silikon- und/oder Paraffinöle usw.. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gel-

permeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geignet sind weiterhin copolymerische Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrysäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextroseäquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethyldiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethyldiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethyldiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylen-

phosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie ganz oder teilweise (z.B. nur einzelne Schichten oder die Muldenfüllung) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den behandelten Substraten wie beispielsweise Geschirrteilen, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der

Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosal®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Linalal und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterien aufgebracht sein können.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteltabletten können einen oder mehrere optische(n) Aufheller enthalten. Diese Stoffe, die auch "Weißtöner" genannt werden, werden in modernen Waschmittel eingesetzt, da sogar frisch gewaschene und gebleichte weiße Wäsche einen leichten Gelbstich aufweist. Optische Aufheller sind organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Die Emission dieses blauen Lichts ergänzt die "Lücke" im vom Textil reflektierten Licht, so daß ein mit optischem Aufheller behandeltes Textil dem Auge weißer und heller erscheint. Da der Wirkungsmechanismus von Aufhellern deren Aufziehen auf die Fasern voraussetzt, unterscheidet man je nach "anzufärbenden" Fasern beispielsweise Aufheller für Baumwolle, Polyamid- oder Polyesterfasern. Die handelsüblichen für die Inkorporation in Waschmittel geeigneten Aufheller gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an: Der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-Chinolin-, der Diphenylpyrazolingruppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Um den Zerfall hochverdichteter Tabletten zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Diese Stoffe eignen sich beispielsweise dazu, die Freisetzung einzelner Tablettenbereiche gegenüber anderen Bereichen zu beschleunigen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmitteltabletten enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Tablettengewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmitteltablatten ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine größere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600  $\mu\text{m}$  und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200  $\mu\text{m}$ . Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel<sup>®</sup> TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca.

30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Partikelchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmitteltabletten enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tablettengewicht.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteltabletten können darüberhinaus ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten, das in eine oder mehrere der zu verarbeitenden Massen integriert wird. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, korporiert wird. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteltabletten eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmitteltabletten werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Tabletten, eingesetzt. Der Gehalt einzelner Massen an den genannten Substanzen kann dabei durchaus höher liegen.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalosalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Aminosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reingungsmitteltabletten, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eignen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die Muldentabletten synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkyolestern, -alkyolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die Muldentabletten antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus

zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarlylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechnine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Die Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Aviageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügels der behandelten Textilien können in den Muldentabletten Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Muldentabletten auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate,

organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Die erfindungsgemäßen Muldentabletten eignen sich besonders dazu, weitere Inhaltsstoffe in die Kavität zu inkorporieren. Hierbei kann beispielsweise eine Flüssigkeit in die Mulde eingegossen werden, die durch Erkalten, Erstarren, chemische Reaktion, zeitlich verzögerte Wasserbindung, Änderung der rheologischen Eigenschaften usw. verfestigt wird. Es ist aber auch möglich, teilchenförmige Füllungen für die Kavität bereitzustellen, die in der Kavität durch Haftvermittler befestigt werden. Ein Spezialfall hiervon ist das Einfügen eines einzigen Teilchens (nachstehend auch als „Kern“ bezeichnet), das entweder durch den Einsatz von Haftvermittler oder durch physikalische Kräfte in der Kavität haftet. Nicht zuletzt kann ein teilchenförmiges Vorgemisch in die Mulde eingepreßt werden und dort ebenfalls eine Phase bilden. Bei Einsatz von Haftvermittlern können diese entweder vor der Dosierung der Kavitätsfüllung in die Mulde eingebracht werden, oder danach („Sprühkleber-Effekt“). Das Aufbringen von Haftvermittlern ist insbesondere dann erforderlich, wenn die nachfolgend aufzubringenden Aktivsubstanzen allein keine ausreichende Haftfähigkeit besitzen, um mindestens teilweise in der Kavität zu verbleiben und den mechanischen Belastungen bei Verpackung, Transport und Handhabung ohne Abrieb zu widerstehen. Der Haftvermittler dient somit im Falle nicht ausreichend haftfähiger Kerne dem „Ankleben“ dieser Stoffe bzw. Compounds.

Als Haftvermittler lassen sich Stoffe einsetzen die den Formkörperflächen, auf die sie aufgetragen werden, eine ausreichende Haftfähigkeit („Klebrigkeit“) verleihen, damit die im nachfolgenden Verfahrensschritt aufgebrachten Substanzen dauerhaft an der Fläche haften. Prinzipiell bieten sich hier die in der einschlägigen Klebstoffliteratur und insbesondere in den Monographien hierzu erwähnten Substanzen an, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung dem Aufbringen von Schmelzen, welche bei erhöhter Temperatur haftvermittelnd wirken, nach Abkühlung aber nicht mehr klebrig, sondern fest sind, eine besondere Bedeutung zukommt.

Schmelzen einer oder mehrerer Substanzen mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75 °C sind als Haftvermittler bevorzugt.

An die Haftvermittler werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelzbeziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften im erstarren Bereich bei Umgebungstemperatur betreffen. Da die auf den Formkörper aufgebrachte Schicht des Haftvermittlers die „aufgeklebten“ Aktivstoffe bei Transport oder Lagerung dauerhaft halten soll, muß sie eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Verpackung oder Transport auftretenden Stoßbelastungen aufweisen. Die Haftvermittler sollten also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die

Haftvermittler sollten einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die aufzubringenden Aktivstoffe keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch eine wirksame Haftung der aufgebrachten Aktivstoffe zu bieten. Erfindungsgemäß weisen die Hüllsubstanzen bevorzugt einen Schmelzpunkt über 30°C auf. Die Breite des Schmelzbereichs der Haftvermittler hat ebenfalls unmittelbare Auswirkungen auf die Verfahrensdurchführung: Der mit Haftvermittler versehene Formkörper muß im darauffolgenden Verfahrensschritt in Kontakt mit den aufzubringenden Aktivsubstanzen gebracht werden – zwischenzeitlich darf die Haftfähigkeit nicht verloren gehen. Nach Aufnahme der Aktivsubstanzen sollte die Haftfähigkeit möglichst schnell reduziert werden, um unnötigen Zeitverlust zu vermeiden bzw. Anbackungen und Stauungen in nachfolgenden Verfahrensschritten bzw. der Handhabung und Verpackung zu vermeiden. Im Falle des Einsatzes von Schmelzen kann die Verringerung der Haftfähigkeit durch Kühlen (beispielsweise Anblasen mit Kaltluft) unterstützt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Haftvermittler keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigen, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen.

Die Haftvermittler weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als Haftvermittler einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Haftvermittler einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die in Schritt b) optional aufzubringenden Haftvermittler können gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Haftvermittler einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Bevorzugt enthalten die Haftvermittler im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-% der Haftvermittler, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte im Haftvermittler von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsmittelumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Haftvermittler. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Haftvermittler-Schicht gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Festhalten der umhüllten Aktivstoffe führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Partikelhaftung führen, wodurch die angeklebten Aktivstoffe sich vom Formkörper lösen.

Die Haftvermittler können neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollten die Haftvermittler so beschaffen sein, daß die „Klebeschicht“ wenigstens weitgehend wasserunlöslich ist. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

Wenn eine temperaturkontrollierte Freisetzung der angeklebten Aktivstoffe erwünscht ist, sollten die Haftvermittler eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der umhüllten Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Die Haftvermittler können Reinsubstanzen oder Substanzgemische sein. Im letzteren Fall kann die Schmelze varierende Mengen an Haftvermittler und Hilfsstoffen enthalten.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Ablösung der „angeklebten“ Aktivsubstanzen zu einem bestimmten Zeitpunkt, beispielsweise im Reinigungsgang einer Geschirrspülmaschine und läßt sich besonders vorteilhaft anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55 °C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus der Klebeschicht erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70 °C) freigesetzt wird.

Das genannte Prinzip läßt sich aber auch dahingehend umkehren, daß der bzw. die Aktivstoffe von der Klebeschicht nicht verzögert, sondern beschleunigt freigesetzt werden. Dies läßt sich in einfacher Weise dadurch erreichen, daß als Haftvermittler nicht Löseverzögerer, sondern Lösebeschleuniger eingesetzt werden, so daß sich die aufgeklebten Aktivstoffe nicht langsamer vom Formkörper lösen, sondern schneller. Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen schlecht wasserlöslichen Haftvermittlern, sind für die schnelle Ablösung bevorzugte Haftvermittler gut wasserlöslich. Die Wasserlöslichkeit der Haftvermittler kann durch bestimmte Zusätze noch deutlich gesteigert werden, beispielsweise durch Inkorporation von leicht löslichen Salzen oder Brausesystemen. Solche lösebeschleunigten Haftvermittler (mit oder ohne Zusätze von weiteren Löslichkeitsverbesserern) führen zu einer schnellen Ablösung und Freisetzung der Aktivsubstanzen zu Beginn des Reinigungsgangs.

Die Lösebeschleunigung kann auch durch bestimmte geometrische Faktoren erreicht bzw. unterstützt werden. Detaillierte Ausführungen hierzu sind weiter unten zu finden.

Als Haftvermittler für die beschleunigte Freisetzung der Aktivsubstanzen vom Wasch- und Reinigungsmittelkörper eignen sich insbesondere synthetische Wachse aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel III



genügen, wobei  $n$  Werte zwischen 1 (Ethylenglyco) und über 100.000 annehmen kann. Maßgeblich bei der Bewertung, ob ein Polyethylenglycol erfindungsgemäß einsetzbar ist, ist dabei der Aggregatzustand des PEG bei, d.h. der Schmelzpunkt des PEG muß oberhalb von 30 °C liegen, so daß das Monomer (Ethylenglycol) sowie die niederen Oligomere mit  $n = 2$  bis ca. 16 nicht einsetzbar sind, da sie einen Schmelzpunkt unterhalb von 30°C aufweisen. Die Polyethylenglycole mit höheren Molmassen sind polymolekular, d.h. sie bestehen aus Kollektiven von Makromolekülen mit unterschiedlichen Molmassen. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Nach dieser Nomenklatur sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die technisch gebräuchlichen Polyethylenglycole PEG 1550, PEG 3000, PEG 4000 und PEG 6000 bevorzugt einsetzbar.

Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der

Zahl n in der oben genannten Formel III entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind erfindungsgemäß beispielsweise PEG-32, PEG-40, PEG-55, PEG-60, PEG-75, PEG-100, PEG-150 und PEG-180 erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbar.

Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax<sup>®</sup> PEG 540 (Union Carbide), Emkapol<sup>®</sup> 6000 (ICI Americas), Lipoxol<sup>®</sup> 3000 MED (HÜLS America), Polyglycol<sup>®</sup> E-3350 (Dow Chemical), Lutrol<sup>®</sup> E4000 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel IV



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und ca. 1000 annehmen kann. Ähnlich wie bei den vorstehend beschriebenen PEG kommt es bei der Bewertung, ob ein Polypropylenglycol erfindungsgemäß einsetzbar ist, auf den Aggregatzustand des PPG an, d.h. der Schmelzpunkt des PPG muß oberhalb von 30 °C liegen, so daß das Monomer (Propylenglycol) sowie die niederen Oligomere mit n = 2 bis ca. 15 nicht einsetzbar sind, da sie einen Schmelzpunkt unterhalb von 30°C aufweisen.

Neben den bevorzugt als Haftvermittlern einsetzbaren PEG und PPG sind selbstverständlich auch andere Stoffe einsetzbar, sofern sie eine genügend hohe Wasserlöslichkeit besitzen und einen Schmelzpunkt oberhalb von 30 °C aufweisen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Haftvermittler sind eine oder mehrere Substanzen aus den Gruppen der Paraffinwachse, vorzugsweise mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C, und/oder der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) und/oder der natürlichen Wachse und/oder der Fettalkohole.

Außer Schmelzen können noch andere Substanzen als Haftvermittler aufgebracht werden. Hierzu eignen sich beispielsweise konzentrierte Salzlösungen, die nach Aufbringen der Aktivstoffe durch Kristallisation oder Verdunstung/Verdampfung in eine haftvermittelnde Salzkruste überführt werden. Es können selbstverständlich auch übersättigte Lösungen eingesetzt werden oder Lösungen von Salzen in Lösungsmittelgemischen.

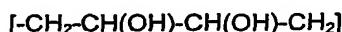
Als Haftvermittler einsetzbar sind auch Lösungen bzw. Suspensionen von wasserlöslichen bzw. -dispergierbaren Polymeren, vorzugsweise Polycarboxylaten. Die genannten Stoffe wurden weiter oben aufgrund ihrer Cobuilder-Eigenschaften bereits beschrieben.

Weitere besonders gut geeignete Haftvermittler sind Lösungen wasserlöslicher Substanzen aus der Gruppe (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine und Mischungen hieraus.

Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs

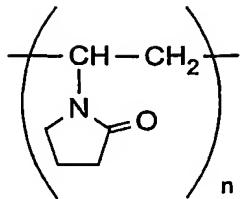


enthalten. Da das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch kanalisierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmbaren Restanteil an Acetatgruppen enthalten.

Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500–2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000–100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1–2 bzw. 11–13 Mol-%.

Die Wassertöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Auch die rheologischen Eigenschaften von PVAL-Lösungen lassen sich durch Änderung der Molmasse bzw. der Konzentration auf die gewünschten Werte einstellen, je nachdem, wie die Lösung als Haftvermittler aufgetragen werden soll.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP, bezeichnet, lassen sich durch die allgemeine Formel



beschreiben.

PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750.000 g/mol und werden als weiße, hygroscopische Pulver oder als wässrige Lösungen angeboten.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000–>250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Haftvermittler aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten  $\alpha$ -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000–150.000) und 70–80% verzweigtkettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000–2.000.000), daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300–1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1500–12000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Beutel im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkali-Stärken, Carboxymethyl-Stärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Amino-Stärken.

Reine Cellulose weist die formale Brutt Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Haftvermittler auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Haftvermittler, die als wässrige Lösung eingesetzt werden können, bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton. Die nach Trocknung des Haftvermittlers zwischen den einzelnen Formkörperbereichen (Muldenwandung und zweiter Teil) vorliegende Schicht des Haftvermittlers weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 150  $\mu$ m, vorzugsweise von 2 bis 100  $\mu$ m, besonders bevorzugt von 5 bis 75  $\mu$ m und insbesondere von 10 bis 50  $\mu$ m, auf.

Nach dem Aufbringen des Haftvermittlers können weitere Aktivsubstanzen in die Kavität eingefügt werden. Die Aktivsubstanzen können hierbei in fester, hochviskoser oder plastischer Form aufgebracht werden.

Das Aufbringen von festen Aktivsubstanzen in die Kavität gelingt mit Apparaten, die beispielsweise aus der Süßwarenindustrie bekannt sind. Wird ein teilchenförmiger Feststoff in die Kavität eingefügt, also mehr als ein Körper in die Mulde eingefügt, so werden die in die Mulde eingebrachten Aktivsubstanzen in Anlehnung an dieses Gebiet nachfolgend als „Streusel“ bezeichnet.

Je nach Art der Streuseldosierung und in Abhängigkeit von Form und Größe der Streusel ist die Dosiergenauigkeit, mit der eine bestimmte Menge an weiterer Aktivsubstanz aufgebracht wird, unterschiedlich hoch. Generell ist diese Dosiergenauigkeit beim Aufbringen von Streuseln mit einer gewissen Schwankungsbreite von ca. +/- 10% behaftet. Als Aktivsubstanzen für solche in die Kavität einzubringenden festen Streusel haben sich insbesondere Stoffe bewährt, die sich im Wasch- bzw. Reinigungsgang schnell auflösen sollen, beispielsweise Enzyme.

Die Herstellung der Streusel kann wie bereits erwähnt in unterschiedlicher Form und Größe erfolgen. Prinzipiell ist unter „Abstreuseln“ auch das Einkleben einer einzelnen Dosiereinheit in die Ka-

vität zu verstehen, wobei diese einzelne Dosiereinheit naturgemäß ein höheres Volumen aufweist als das Einzelselement von Dosiereinheiten, die mehrfach in die Kavität eingebracht werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann also beispielsweise ein halbkugelförmiger Streusel in die Mulde eingeklebt werden. Auch andere Formen für „Streusel“ und Formkörper wie Würfel, Quader, Halbellipsoide, Zylindersegmente, Prismen usw. sind denk- und realisierbar.

Bevorzugte Ausführungsformen sehen allerdings vor, daß die Anzahl der Streusel, die in die Mulde eingeklebt werden, größer ist als 1. Solche Streusel haben dann vorteilhafterweise die Abmessungen üblicher Wasch- und Reinigungsmittel in Pulver-, Granulat-, Extrudat-, Schuppen- oder Plättchenform und werden in mehrfacher Anzahl „eingeklebt“.

Das Einbringen weiterer Aktivsubstanz in die Kavität in Form einer einzigen Dosiereinheit ist ebenfalls bevorzugt. So ist erfindungsgemäß problemlos möglich, zwei separat hergestellte Formkörper, die formschlüssig an- oder ineinanderfügbar sind, miteinander zu verkleben, wobei einer der Formkörper eine erfindungsgemäße Muldentablette ist. Neben dem Einfügen von einzelnen Dosiereinheiten, die durch andere Verfahren, beispielsweise Gießen, Extrudieren, Formpressen usw. hergestellt worden sind, bieten sich insbesondere separat gefertigte Tabletten als einzelne Dosiereinheit an.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht dabei vor, daß die Muldentablette eine Kavität aufweist, deren Boden und/oder Seitenflächen optional mit Haftvermittler versehen werden, wonach ein separat hergestellter und in die Kavität passender Formkörper eingeklebt wird. Alternativ kann das Aufbringen der Haftvermittler auch einzelne Flächen des einzuklebenden Formkörpers erfolgen.

Die Kavität in der Muldentablette kann dabei – wie bereits erwähnt – jede Form aufweisen. Sie kann den Formkörper durchteilen, d.h. eine Öffnung an Ober- und Unterseite des Formkörpers aufweisen, sie kann aber auch eine nicht durch den gesamten Formkörper gehende Kavität sein, deren Öffnung nur an einer Formkörperseite sichtbar ist.

Das Aufbringen von Haftvermittler kann entweder beim Formkörper mit Kavität oder bei dem Formkörper erfolgen, der die Kavität füllt. Bevorzugt wird Haftvermittler in die Kavität des Formkörpers eingebracht.

Diese Verfahrensweise ist bei Muldenformkörpern gut realisierbar, da die Dosierung einfach durch Eintropfen von flüssigen Haftvermittlern in die Mulde realisiert werden kann. Geeignete Dosieranlagen für die großtechnische Dosierung kleiner Flüssigkeitsmengen in Hohlräume sind dem Fachmann dabei hinlänglich bekannt.

Oft ist es technisch einfacher, das Aufbringen von Haftvermittler auf den die Kavität füllenden Formkörper vorzunehmen. In solchen Fällen ist es bevorzugt, Haftvermittler auf eine oder mehrere Flächen, vorzugsweise auf eine Fläche, der einzelnen Dosiereinheit aufzutragen.

Dieses Aufbringen von Haftvermittler auf vorzugsweise eine Fläche der einzelnen Dosiereinheit kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Möglich ist beispielsweise, die separate Dosiereinheit im Tauchverfahren einseitig mit Klebstoff zu benetzen und anschließend in der Kavität zu plazieren. Diese Technik ist technologisch einfach zu realisieren, birgt aber die Gefahr, daß Klebstoff die Oberfläche des Formkörpers mit Kavität verschmutzt. Die Menge an Klebstoff kann bei dieser Variante durch Variation der rheologischen Eigenschaften der Haftvermittler gesteuert werden.

Eine weitere und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Möglichkeit, Haftvermittler auf vorzugsweise eine Fläche der einzelnen Dosiereinheit aufzubringen, besteht darin, diese Dosiereinheit an Klebstoffdosiersystemen vorbeizuführen und anschließend in die Kavität zu plazieren. Dies gelingt durch haftvermittlerdosierende Düsen, mit Haftvermittlern getränkte Bürsten oder Vliese oder durch Walzen. Die letztgenannte Verfahrensgestaltung ist besonders einfach realisierbar, daß die separate Dosiereinheit nur eine geringe Kontaktfläche zur Walze hat. Der Haftvermittler kann dabei aus dem Inneren der Walze zudosiert werden, es ist aber auch möglich, den Haftvermittler an einer Stelle, die vom Berührungsplatz der Walze mit den separaten Dosiereinheiten entfernt liegt, auf die Walze aufzutragen.

Die Füllung der Kavität kann die Kavität vollständig ausfüllen, sie kann aber auch aus der Kavität herausragen oder diese nur teilweise füllen, wobei der Phantasie der Produktentwickler keine Grenzen gesetzt sind. Durch Variation der Form der erfindungsgemäßen Muldentabletten, der Form der Mulde bzw. des Loches und der Form der separaten Dosiereinheit lassen sich mannigfaltige Formkörpervariationen herstellen, die sich optisch stark voneinander unterscheiden.

Bei den Muldenformkörpern sinkt die Haftung der separaten Dosiereinheit in der Kavität mit abnehmender Berührungsfläche. Maximale Haftung zwischen den beiden Formkörpern wird erzielt, wenn der Muldenformkörper und die separate Dosiereinheit ohne Lücken formschlüssig ineinanderpassen.

Völlig analog zu der vorstehend beschriebenen Herstellung von zweiphasigen Formkörpern durch An- oder ineinanderkleben von zwei separat verpreßten Formkörpern können auch dreiphasige Formkörper hergestellt werden. Hier bietet sich entweder das Einkleben von zwei separat hergestellten Formkörpern in einer Muldentablette mit zwei Kavitäten an, es ist aber auch möglich und bevorzugt, eine zweiphasige, beispielsweise eine zweischichtige, Muldentablette herzustellen und einen weiteren Formkörper in diese einzufügen.

Das genannte Prinzip läßt sich entsprechend auf weitere mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper erweitern. So lassen sich beispielsweise vierphasige Formkörper herstellen, indem zwei zweiphasige Formkörper (erfindungsgemäßer zweiphasiger Muldenformkörper und zweiphasiger „Kern“) miteinander verbunden werden.

Was die Zusammensetzung des optional in die Kavität einzubringenden zweiten Teils anbelangt, sind der Gestaltungsmöglichkeit ebenfalls keine Grenzen gesetzt. Es ist beispielsweise möglich, bestimmte Inhaltsstoffe in den zweiten Teil einzubringen, um sie so von den Inhaltsstoffen in den erfindungsgemäßen Muldentabletten zu trennen. Selbstverständlich kann der zweite Teil auch mehrere Inhaltsstoffe enthalten oder für sich eine vollständige Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung sein. Besonders bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wenn der zweite Teil so konfektioniert wird, daß er im Wasch- oder Reinigungsprozeß eine zusätzliche Wirkung entfaltet. Bei Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen ist es bevorzugt, „Kerne“ in die Muldentabletten einzusetzen, die die Funktion einer „Vorspülphase“, eines „Leistungsboosters“ oder einer „Klarspülphase“ erfüllen, d.h. zu vorbestimmten Zeitpunkten im Reinigungsangang bestimmte Inhaltsstoffe (im ersten Fall beispielsweise Enzyme, im zweiten Fall beispielsweise Bleichmittel und im dritten Fall beispielsweise Tenside oder belagsinhibierende Polymere bzw. Säuren) freisetzen. Besonders bevorzugt ist es, Inhaltsstoffe in den „Kern“ zu inkorporieren, die die zusätzliche Dosierung ansonsten erforderlicher weiterer Mittel unnötig machen, beispielsweise Klarspüler oder Regeneriersalz. Im erstgenannten Fall stellt der „Kern“ eine Klarspülphase dar, im letztgenannten Fall werden Salzersatzstoffe in den „Kern“ inkorporiert, die für eine Bindung der Wasserhärte sorgen und damit das Spülen mit hartem Wasser ermöglichen, ohne daß es zu Kalkablagerungen auf dem Geschirr oder Maschinenteilen kommt.

Besonders bevorzugt sind daher erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die zusätzlich einen zweiten Teil aufweisen, der die Gestalt eines Kerns oder eines auf bzw. in den ersten Teil („Basistablette“) geklebten Körpers besitzt und vorzugsweise einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält.

Gerüststoffe und Acidifizierungsmittel wurden bereits weiter oben beschrieben. Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen für den zweiten Teil stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. „zweizähnig“ ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verb. durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbilder sind beispielsweise Polyoxykarbonsäuren, Polyaminen, Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Amino-phosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittel-abletten mit einem in der Kavität eingesetzten „zweiten Teil“, bei denen der zweite Teil ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren,
- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylaminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitritotriessigsäure (NTA),
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitritotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren - auch Monocarbonsäuren - verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbiliner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Bei den belagsinhibierenden Polymeren als Inhaltsstoff des zweiten Teils sind insbesondere Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der zweite Teil ein oder mehrere belagsinhibierende Polymere aus der Gruppe der kationischen Homopolymeren, insbesondere Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymeren von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid, Copolymeren von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid, Polymere mit Imino-Gruppen, Polymere, die als Monomereinheiten quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen aufweisen, kationische Polymerisate von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranalogen Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.

Einen weiterer bevorzugter Inhaltsstoff für den zweiten Teil stellen bestimmte Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymere dar. So sind auch Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, deren zweiter Teil ein oder mehrere Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält, bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel V als Monomer bevorzugt,



in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für  $-H$   $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel V beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ), Methacrylsäure ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ ) und/oder Maleinsäure ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ) bevorzugt.

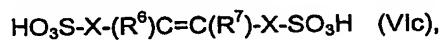
Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel VI bevorzugt,



in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für  $-H$   $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacer-

gruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis  $4$ ,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis  $6$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln VIa, VIb und/oder VIc,



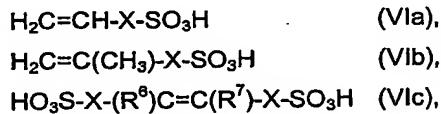
in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  und  $X$  für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis  $4$ ,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis  $6$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)$  in Formel VIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$  in Formel VIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$  in Formel VIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$  in Formel VIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$  in Formel VIb), Allylsulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel VIa), Methallylsulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel VIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ( $X = -CH_2-O-C_6H_4-$  in Formel VIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure ( $X = -CH_2-O-C_6H_4-$  in Formel VIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyl-oxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen1-sulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel VIb), Styrolsulfonsäure ( $X = C_6H_4$  in Formel VIa), Vinylsulfonsäure ( $X$  nicht vorhanden in Formel VIa), 3-Sulfo-propylacrylat ( $X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$  in Formel VIa), 3-Sulforopropylmethacrylat ( $X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$  in Formel VIb), Sulfomethacrylamid ( $X = -C(O)NH-$  in Formel VIb), Sulfomethylmethacrylamid ( $X = -C(O)NH-CH_2-$  in Formel VIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt im zweiten Teil enthaltene Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

Insbesondere bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten enthalten im zweiten Teil ein oder mehrere Copolymeren aus

- i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln VIa, VIb und/oder VIc:



in der  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Die im zweiten Teil enthaltenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in varierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So sind beispielsweise erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß im zweiten Teil ein oder mehrere Copolymere enthalten sind, die Struktureinheiten der Formel VII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, für -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, für -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- steht, bevorzugt sind.

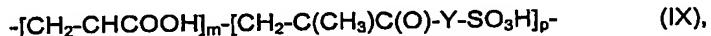
Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Verwendung im zweiten Teil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ebenfalls bevorzugt und dadurch gekenn-

zeichnet ist, daß ein oder mehrere Copolymeren verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel VIII

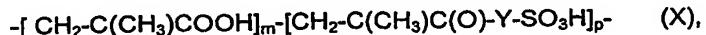


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit n = 0 bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäß Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, deren zweiter Teil ein oder mehrere Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel IX



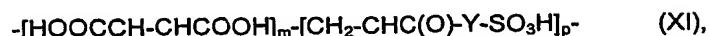
enthält, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit n = 0 bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der zweite Teil ein oder mehrere Copolymeren enthält, die Struktureinheiten der Formel X



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit n = 0 bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe I) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die dadurch ge-

kennzeichnet sind, daß ein oder mehrere Copolymeren im zweiten Teil enthalten sind, die Struktureinheiten der Formel XI



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit n = 0 bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind und zu Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß der zweite Teil ein oder mehrere Copolymeren enthält, die Struktureinheiten der Formel XII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit n = 0 bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Reinigungsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung in den erfindungsgemäß im zweiten Teil enthaltenen Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der erfindungsgemäß im zweiten Teil enthaltenen Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevor-

zugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol<sup>-1</sup> aufweisen.

Neben dem Zusatznutzen, auf die Dosierung von Regeneriersalz verzichten zu können, machen die vorstehend beschriebenen bevorzugten erfindungsgemäßen Produkte auch die zusätzliche Dosierung eines Klarspülmittels überflüssig.

Die Stammanmeldung erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die mindestens eine Kavität umfassen und 5 bis 25 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e), jeweils bezogen auf die Tablette, enthalten, können auch mehrphasig ausgestaltet sein, wobei der Gehalt der Phase, die die Kavität aufweist, an nicht-ionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, beträgt. Sowohl die ein- als auch die mehrphasigen erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten können zusätzlich einen zweiten Teil aufweisen, der die Gestalt eines Kerns oder eines auf bzw. in den ersten Teil („Basistablette“) geklebten Körpers besitzt und vorzugsweise einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält.

Die vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren bewirken bei ihrer Inkorporation in die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten einen weiteren Zusatznutzen. Dabei ist es zunächst unerheblich, ob die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere in der tensidreichen Muldentablette („Basistablette“) selbst oder in einem weiteren Teil („Kern“) oder in beiden Teilen enthalten sind. Weitere besondere Vorteile können aber aus der Verteilung des Polymers auf die beiden Teile resultieren.

So sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel bevorzugt, die zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden einen Gehalt an Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren aufweisen. Bei erfindungsgemäßen Mitteln dieser Ausführungsform bewirkt die nach dem Hauptspülgang und den Zwischenspülgängen in der Maschine verbleibende Mengen an Tensiden ein adäquates Ablaufverhalten im Klarspülgang, so daß das vom Spülgut ablaufende Wasser beim Trocknen keine Flecken hinterläßt. Zusätzlich wirkt das eingesetzte Sulfonsäuregruppen-haltige Polymer als wirksamer Enthärter, so daß auch in hohen Härtebereichen mit nicht enthartetem Wasser gespült werden kann, ohne daß es zu Belägen auf dem Spülgut oder Maschine kommt. Der Klarspülgang braucht bei Einsatz dieser erfindungsgemäßen Mittel nicht mit zusätzlichen absichtlich hinzugefügten Klarspülmitteln beschickt zu werden, und auch auf den Einsatz von Regeneriersalz kann verzichtet werden. Die in dieser Zusatzanmeldung beschriebenen Produkte stellen damit echte „3in1“-Produkte dar, die die herkömmlichen Mittel Reiniger, Klarspüler und Regeneriersalz in einem Mittel vereinen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die zusätzlich 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

- I) ungesättigten Carbonsäuren
- II) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- III) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

enthalten.

Bei mehrphasigen Tabletten genügt analog zu den vorstehenden Angaben eine entsprechende Zusammensetzung der Phase, welche die Kavität aufweist, d.h. des Vorgemischs, das mit dem nicht-planen Preßstempel bei der Endverpressung in Berührung kommt. Da bei Vorverdichtungsschritten (etwa bei der Herstellung zweischichtiger Tabletten) das erste Vorgemisch durch Andrücken mit dem Stempel nur leicht verdichtet wird, treten hier keine Anhaftungs- oder Kantenbrucherscheinungen auf. Erst bei der Endverpressung werden die Kräfte so groß, daß die genannten Probleme zu befürchten sind.

Weiter oben wurde bereits der Einsatz sulfonierter Copolymeren in einem zweiten Teil vor, welcher als „Kern“ in die tensidreiche Muldentablette („Basistablette“) eingelegt oder –geklebt wird. Die sulfonierten Copolymeren können aber nicht nur in den „Kern“ inkorporiert werden, sondern auch in die Basistablette, wobei gegebenenfalls in den Basistabletten vorliegende Kerne das/die Copolymer(e) enthalten oder frei davon sein können.

Unabhängig davon, wo das/die sulfonierten Copolymeren in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten enthalten sind, sind solche Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, die das/die sulfonierte(n) Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Tablette, enthalten.

Die sulfonierten Copolymeren sind weiter oben breit beschrieben, so daß auf die dortigen Ausführungen verwiesen werden kann. Generell sind auch hier Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, die ein oder mehrere Copolymeren enthalten, die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV und/oder V und/oder VI und/oder VII und/oder VIII

- [CH<sub>2</sub>-CHCOOH]<sub>m</sub>-[CH<sub>2</sub>-CHC(O)-Y-SO<sub>3</sub>H]<sub>p</sub>- (VII),
- [CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)COOH]<sub>m</sub>-[CH<sub>2</sub>-CHC(O)-Y-SO<sub>3</sub>H]<sub>p</sub>- (VIII),
- [CH<sub>2</sub>-CHCOOH]<sub>m</sub>-[CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)C(O)-Y-SO<sub>3</sub>H]<sub>p</sub>- (IX),
- [CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)COOH]<sub>m</sub>-[CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)C(O)-Y-SO<sub>3</sub>H]<sub>p</sub>- (X),
- [HOOCH-CHCOOH]<sub>m</sub>-[CH<sub>2</sub>-CHC(O)-Y-SO<sub>3</sub>H]<sub>p</sub>- (XI),
- [HOOCH-CHCOOH]<sub>m</sub>-[CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)C(O)-Y-SO<sub>3</sub>H]<sub>p</sub>- (XII),

enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit n = 0 bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei wie bereits weiter oben erwähnt 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propan-sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propan-sulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenoxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen1-sulfon-säure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropyl-methacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Wie den vorstehenden Ausführungen zu entnehmen ist, kann ein „Kern“ in die tensidreiche Muldentablette eingeklebt werden, welcher auch das bzw. die sulfonierte(n) Copolymer(e) enthalten kann. Hier sind solche Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, die zusätzlich einen zweiten Teil aufweisen, der die Gestalt eines Kerns oder eines auf bzw. in den ersten Teil („Basistablette“) geklebten Körpers besitzt und – bezogen auf das Gewicht des Kerns - 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, des/der sulfonierten Copolymer(s/e) enthält.

Unabhängig davon, ob ein „Kern“ in die erfindungsgemäßen Tabletten eingelegt bzw. –geklebt wird, können die Tabletten selbst das/die sulfonierte(n) Copolymer(e) enthalten. Hier sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, bei denen die Muldentablette („Basistablette“) bezogen auf ihr Gewicht 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 4 bis 15 Gew.-%, des/der sulfonierten Copolymer(s/e) enthält.

Besonders bevorzugt ist es, wenn ein Kern vorhanden ist und sowohl der Kern als auch die Basistablette das/die sulfonierte(n) Copolymer(e) enthalten. Mit besonderem Vorteil liegt das Polymer nicht gleichverteilt in Kern und Basistablette vor, sondern ist vorwiegend in der Basistablette lokalisiert. Hier sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, bei denen sowohl die Basistablette als auch der Kern das/die sulfonierte(n) Copolymer(e) enthalten, wobei mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 65 Gew.-% des/der insgesamt in der Tablette enthaltenen sulfonierten Copolymer(s/e) in der Basistablette enthalten ist.

Bei früheren Produkten mußten Teile des Produkts durch geeignete Maßnahmen wie beispielsweise Beschichtung vor einer frühzeitigen Freisetzung in die Anwendungsflotte geschützt werden, so daß durch die Maßnahmen eine kontrollierte Freisetzung einzelner Inhaltsstoffe erreicht wurde. Überraschenderweise ist dies bei den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nicht erforderlich, so daß sowohl bei der Basistablette als auch bei dem gegebenenfalls enthaltenen Kern keine Beschichtung erforderlich ist, um einen Klarspüleffekt bewirken und auf Regeneriersalz verzichten zu können. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten sind daher dadurch gekennzeichnet, daß der Kern keine Beschichtung aufweist.

Neben der Kombination der erfindungsgemäß eingesetzten Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere mit Niotensiden in hohen Mengen haben sich erfindungsgemäße Mittel als besonders geeignet herausgestellt, die neben den sulfonierten Copolymeren weitere homo- und/oder copolymeres Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylate enthalten.

Ferner geeignet sind auch Kombinationen der sulfonierten Copolymeren mit heteroatomhaltigen Polymeren bzw. Copolymeren, insbesondere solchen mit Amino- oder Phosphono-Gruppen.

Hier sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten besonders bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-% homo- und/oder copolymeres Polycarbonsäuren bzw. deren Salze und/oder heteroatomhaltige Polymeren/Copolymeren, insbesondere solche mit Amino oder Phosphono-Gruppen enthalten.

Die entsprechenden homo- bzw. copolymeren Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylate sind weiter oben als Cobuilder ausführlich beschrieben. Die Kombination der beiden Polymere in diesen erfindungsgemäßen Mitteln ist besonders effektiv, da die sulfonierten Polymere insbesondere phosphathaltige Ablagerungen entgegenwirken, während die carboxylathaltigen Polymere die Ausfällung von Calciumcarbonat verhindern. In der Kombination zeigen beide Polymertypen eine synergistische Wirkung gegen Beläge auf dem Geschirr und den Maschinenteilen.

Die Kombination mit amino- und/oder phosphonogruppenhaltigen Polymeren/Copolymeren ist vorteilhaft bei Buildersystemen, welche nur z.T. phosphatbasiert sind, z.B. Phosphat/Citrat-Mischsysteme.

Die zum Betrieb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine in Zeitabständen erforderlichen zwei Dosierungsgänge (nach einer bestimmten Anzahl von Spülvorgängen muß das Regeneriersalz im Wasserenthärtungssystem der Maschine nachgefüllt werden), lassen sich mit den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Mitteln zu einem einzigen Vorgang zusammenfassen, da auch

nach einer höheren Anzahl von Spülzyklen die Dosierung eines anderen Produkts (Regeneriersalz) und damit ein zweifacher Dosievorgang nicht notwendig ist.

Neben dem Zusatznutzen, auf die Dosierung von Regeneriersalz verzichten zu können, machen die vorstehend beschriebenen bevorzugten erfindungsgemäßen Produkte auch die zusätzliche Dosierung eines Klarspülmittels überflüssig.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten mit mindestens einer Kavität, bei dem ein teilchenförmiges Vorgemisch, dessen Gehalt an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, beträgt, in an sich bekannter Weise zu Muldentabletten verpreßt wird.

Wie weiter oben ausführlich beschrieben, genügt bei mehrphasigen/mehrschichtigen Tabletten ein entsprechender Niotensidgehalt in der Phase/Schicht, die bei der Endverpressung Kontakt mit dem Preßstempel hat, der die Kavität einprägt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten mit mindestens einer Kavität, bei dem mehrere teilchenförmige Vorgemische in an sich bekannter Weise zu Muldentabletten verpreßt werden, wobei der Gehalt des Vorgemischs, das bei der Endverpressung der Tablette mit dem Stempel für die Einpressung der Kavität kontaktiert wird, einen Gehalt an nichtionischen Tensiden von 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, aufweist.

Die Tablettierung der ein- oder mehrphasigen Muldentabletten verläuft analog zu herkömmlichen Tablettierungen, mit der Ausnahme, daß die Preßfläche mindestens eines Preßstempels nicht plan ist, sondern mindestens eine Erhebung aufweist, die die Kavität(en) in die erfindungsgemäßen Formkörper prägt. Hierbei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das verpreßte Vorgemisch bestimmten physikalischen Kriterien genügt. Bevorzugte Verfahren sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß zu verpressende teilchenförmige Vorgemische ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.

Auch die Partikelgröße der verpreßten Vorgemischs genügt vorzugsweise bestimmten Kriterien: Verfahren, bei denen teilchenförmige Vorgemische Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweisen, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Eine weiter eingeengte Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Varianten für des erfindungsgemäß Verfahrens weisen zu verpressende teilchenförmige Vorgemische eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind. Hierbei sind

engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß die zu verpressenden teilchenförmigen Vorgemische eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Bei der Durchführung der Tablettierung ist das erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich dieser Verfahrensschritt auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird. Vorzugsweise ist die vorstehend beschriebene Kavität im Basisformkörper ein Mulde, so daß bevorzugte Ausführungsformen des ersten erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet sind, daß mehrschichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden. Hierbei muß (wenn der Oberstempel der nicht-plane Preßstempel ist) nur das letzte Vorgemisch den erfindungsgemäßen Kriterien genügen – es kann jedoch gewünscht sein, daß mehrere oder alle Vorgemische trotz ansonsten verschiedener Zusammensetzung mindestens 5 Gew.-% Niotensid(e) enthalten.

Die Herstellung der Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperfürsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlräumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Ober-

stempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Excenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matzentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matzentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matzentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickeintoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihaftbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtois N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber & Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei – wie bereits weiter oben erwähnt – in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegenden(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens

in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten können nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat, da diese Verpackungssysteme einerseits die Lagerstabilität der Inhaltsstoffe erhöhen, im Falle von Formkörpern mit Kavitäten und eingefügtem zweiten Teil andererseits überraschenderweise aber auch die Langzeithaltung der Muldenfüllung deutlich verbessern. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Kombination aus (einer oder mehreren) erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten und einem die Wasch- oder Reinigungsmitteltablette(n) enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Das Verpackungssystem der Kombination aus Wasch- oder Reinigungsmitteltablette(n) und Verpackungssystem weist erfindungsgemäß eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind (23 ± 1°C, 85 ± 2% rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T („Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form“) und im TAPPI Standard T464 m-45 („Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature and Humidity“) beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnah-

me von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit lässt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \left[ \text{g} / \text{m}^2 / 24\text{h} \right]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in  $\text{cm}^2$ , x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als „relative Luftfeuchtigkeit“ bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in  $\text{g}/\text{m}^3$  angegeben. So ist beispielsweise 1  $\text{m}^3$  Luft von 17° mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° 12  $\text{g}/\text{m}^3$  Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit =  $(12/14,4) \cdot 100 = 83\%$ . Kühlte man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d.h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C lässt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf +/- 2% r.L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchtigkeiten aus, die auf dem Phasengleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Wasch- oder Reinigungsmittablette(n) und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,5  $\text{g}/\text{m}^2/\text{Tag}$  bis weniger als 15  $\text{g}/\text{m}^2/\text{Tag}$  auf.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung eine bzw. mehrere Wasch- oder Reinigungsmitteltablette(n). Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Wasch- oder Reinigungsmittels umfaßt, und diese Tablette einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Tabletten in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Wasch- oder Reinigungsmittel ist es also erfindungsgemäß möglich, eine 80 g schwere Wasch- oder Reinigungsmitteltablette herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststofffolie.

Dabei können die Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten unsortiert, d.h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff „flow pack“ eingebürgert. Solche „flow packs“ können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform der Tablette unterstreicht.

Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststofffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnaht oder als Beutel mit Mittelnaht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststofffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststofffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden

können, sind beispielsweise in *Hans Domininghaus „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“*, 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193, angegeben. Die dort gezeigte Abbildung 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminiertener Kunststofffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 100 µm und insbesondere von 25 bis 50 µm.

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff „Verpackungssystem“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Reinigungsmittel bzw. Formkörper, d.h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten der erfindungsgemäßen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln in variierenden Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Tabletten ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß die Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Formkörpern kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o.g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Kombination, bei denen das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist. Auch Kombinationen, bei denen das Verpackungssystem eine Microporformation aufweist, lassen sich erfindungsgemäß mit Vorzug realisieren.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in allen haushaltsüblichen Geschirrspülmaschinen eingesetzt werden, wobei hinsichtlich der Programmwahl keine Limitationen bestehen. Die vorteilhaften Effekte werden sowohl in Niedrigtemperaturprogrammen wie 45°C-Programmen oder Gläserprogrammen als auch bei 50/55°C- oder 60/65°C-Programmen erzielt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Methode zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine, bei der eine oder mehrere erfindungsgemäße Reinigungsmitteltablette(n) in den Hauptreinigungsgang der Maschine eingebracht wird.

Das Einbringen in den Hauptreinigungsgang kann dabei durch Befüllen der Dosierkammer mit der/den Tablette(n) erfolgen, wobei durch Öffnen der Dosierkammer nach einem eventuellen Vorreinigungsgang die Tablette(n) in die Maschine freigesetzt wird/werden. Es ist alternativ auch möglich, die Tablette(n) direkt in die Maschine einzubringen und auf diese Weise bereits in einem optionalen Vorreinigungsgang Aktivsubstanz freizusetzen. Alternativ kann auch auf einen Vorreinigungsgang verzichtet werden. Durch die erfindungsgemäßen Mittel braucht im Klarspülgang kein zusätzlicher Klarspüler dosiert zu werden. erfindungsgemäße Methoden, bei denen der Klarspülgang der Maschine ohne den absichtlichen Zusatz weiteren Klarspülers durchgeführt wird, sind daher bevorzugt.

Die Bezeichnung „weiterer Klarspüler“ umfaßt dabei flüssige handelsübliche Klarspülmittel, die vom Verbraucher im Abstand mehrerer Spülzyklen in einen Vorratsbehälter der Maschine gegeben werden müssen und programmgesteuert von dort freigesetzt werden. Dieser absichtliche Zusatz eines Klarspülers und der hierzu erforderliche zweite Dosierschritt im Abstand einiger Spülzyklen sind durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Mittel nicht erforderlich.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine unter Verwendung von Reinigungsmitteltabletten, umfassend die Schritte

- a) Kontaktieren des verschmutzten Spülguts mit einer wäßrigen Reinigungsflotte aus Wasser und Reinigungsmitteltabletten, wobei die Reinigungsmitteltabletten 5 bis 25 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthalten,
- b) Abpumpen der Reinigungsflotte und Kontaktieren des Spülguts mit einem Klarspülgang.

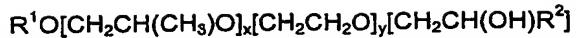
Wie bereits erwähnt, werden die Vorteile der vorliegenden Erfindung auch dann erzielt, wenn der Hauptreinigungsgang und der Klarspülgang durch Zwischenspülgänge unterbrochen werden. Bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Schritten a) und b) einer oder mehrere Zwischenspülgänge erfolgen.

Auch hier ist die zusätzliche absichtliche Dosierung handelsüblicher Klarspülmittel nicht erforderlich, so daß Verfahren bevorzugt sind, bei denen in Schritt b) kein weiterer Klarspüler absichtlich zugesetzt wird.

Völlig analog sind erfindungsgemäße Waschverfahren zum Waschen von Textilien in Haushaltswaschmaschinen weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung. Hierbei werden anstelle von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteltabletten erfindungsgemäße Waschmitteltabletten eingesetzt.

**Patentansprüche:**

1. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, umfassend mindestens eine Kavität, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Tabletten an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Tablette, beträgt.
2. Mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, umfassend mindestens eine Kavität, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Phase, die die Kavität aufweist, an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, beträgt.
3. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kavität seitliche Begrenzungswände aufweist, welche orthogonal zur Grundfläche stehen.
4. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Kavitätsöffnung 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche der Tablette ausmacht.
5. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, in Mengen von 5,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 6,0 bis 17,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 6,5 bis 15 und insbesondere von 7,0 bis 12,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Tablette bzw. die Phase, die die Kavität aufweist, enthalten.
6. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Niotensid(e) ethoxylierte(s) Niotensid(e) ist/sind, das/die aus C<sub>6-20</sub>-Monohydroxyalkanolen oder C<sub>6-20</sub>-Alkylphenolen oder C<sub>16-20</sub>-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).
7. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie bzw. die Phase, die die Kavität aufweist, ethoxylierte und propoxylerte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.
8. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bzw. die Phase, die die Kavität aufweist, nichtionische Tenside der Formel



enthalten, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht.

- Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie bzw. die Phase, die die Kavität aufweist, endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht,  $x$  für Werte zwischen 1 und 30,  $k$  und  $j$  für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen  $x$  für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

- Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch einen Gehalt von
  - 1,0 bis 4,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
  - 4,0 bis 24,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“),
 jeweils bezogen auf die gesamte Tablette bzw. die Phase, die die Kavität aufweist.
- Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach Anspruch 10, enthaltend
  - 1,5 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 1,75 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 2,5 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
  - 4,5 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 15,0 Gew.-% und insbesondere 7,0 bis 10,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“)
 jeweils bezogen auf die gesamte Tablette bzw. die Phase, die die Kavität aufweist.

12. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen zweiten Teil aufweisen, der die Gestalt eines Kerns oder eines auf bzw. in den ersten Teil („Basistablette“) geklebten Körpers besitzt und vorzugsweise einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält.

13. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren enthalten.

14. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie das/die sulfonierte(n) Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Tablette, enthalten.

15. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Copolymeren enthalten, die Struktureinheiten der Formeln VII und/oder VIII und/oder IX und/oder X und/oder XI und/oder XII

$-\text{[CH}_2\text{-CHCOOH}]_m\text{-[CH}_2\text{-CHC(O)-Y-SO}_3\text{H}]_p-$  (VII),  
 $-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)COOH}]_m\text{-[CH}_2\text{-CHC(O)-Y-SO}_3\text{H}]_p-$  (VIII),  
 $-\text{[CH}_2\text{-CHCOOH}]_m\text{-[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)C(O)-Y-SO}_3\text{H}]_p-$  (IX),  
 $-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)COOH}]_m\text{-[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)C(O)-Y-SO}_3\text{H}]_p-$  (X),  
 $-\text{[HOOCCH-CHCOOH}]_m\text{-[CH}_2\text{-CHC(O)-Y-SO}_3\text{H}]_p-$  (XI),  
 $-\text{[HOOCCH-CHCOOH}]_m\text{-[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)C(O)-Y-SO}_3\text{H}]_p-$  (XII),

enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit n = 0 bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

16. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen zweiten Teil aufweisen, der die Gestalt eines Kerns oder eines auf bzw. in den ersten Teil („Basistablette“) geklebten Körpers besitzt und – bezogen auf das Gewicht des Kerns – 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevor-

zugt 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, des/der sulfonierten Copolymer(s/e) enthält.

17. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Muldentablette („Basistablette“) bezogen auf ihr Gewicht 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 4 bis 15 Gew.-%, des/der sulfonierten Copolymer(s/e) enthält.
18. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl die Basistablette als auch der Kern das/die sulfonierte(n) Copolymer(e) enthalten, wobei mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 65 Gew.-% des/der insgesamt in der Tablette enthaltenen sulfonierten Copolymer(s/e) in der Basistablette enthalten ist.
19. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern keine Beschichtung aufweist.
20. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-% homo- und/oder copolymerische Polycarbonsäuren bzw. deren Salze und/oder heteroatomhaltige Polymeren/Copolymeren, insbesondere solche mit Amino oder Phosphono-Gruppen enthalten.
21. Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 18 dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich 0,1 – 30 Gew.-% amino- oder phosphonogruppenhaltige Polymere/Copolymeren enthalten.
22. Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten mit mindestens einer Kavität, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein teilchenförmiges Vorgemisch, dessen Gehalt an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, beträgt, in an sich bekannter Weise zu Muldentabletten verpreßt wird.
23. Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten mit mindestens einer Kavität, bei dem mehrere teilchenförmige Vorgemische in an sich bekannter Weise zu Muldentabletten verpreßt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt des Vorgemisches, das bei der Endverpressung der Tablette mit dem Stempel für die Einpressung der Kavität kontaktiert wird, einen Gehalt an nichtionischen Tensiden von 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, aufweist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

15, EP 01/10807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C11D17/00 C11D1/825 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 00 42148 A (PROCTER &amp; GAMBLE COMPANY (US)) 20 July 2000 (2000-07-20)</p> <p>page 8, paragraph 1 – paragraph 3    page 9, paragraph 3    page 10, paragraph 3    page 15, paragraph 2 –page 16, paragraph 1    examples IV-VI</p> <p>—</p> <p>EP 0 979 865 A (PROCTER &amp; GAMBLE COMPANY (US)) 16 February 2000 (2000-02-16)</p> <p>page 2, line 45 –page 3, line 54    page 4, line 22 – line 42    page 6, line 10 – line 29    page 8, line 50 –page 11, line 39    claim 1; examples IV-VI</p> <p>—</p> <p>—</p>	1-3,7, 12,19, 22,23
X		1-3,6-9, 12,19-23

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

15 November 2001

Date of mailing of the International search report

28/11/2001

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL – 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Diebold, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.  
EP 01/10807

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 27063 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 3 June 1999 (1999-06-03) page 2, line 21 - line 30 page 24, line 1 -page 34, line 24 page 83, line 8 -page 85, line 19 claims 1,12; examples 1-4	1-3,5-9, 12,19-23
X	WO 99 24548 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 20 May 1999 (1999-05-20) page 2, line 21 - line 30 page 17, line 20 -page 28, line 10 page 76, line 27 -page 79, line 9 claim 1; examples 1-4	1-3,5-9, 12,19-23
X	WO 00 44869 A (UNILEVER PLC (GB); LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 3 August 2000 (2000-08-03) page 1, line 3 - line 13 page 1, line 20 -page 2, line 1 page 3, line 20 -page 4, line 7 page 16, line 15 -page 17, line 8 claim 1; figures 1A,1B,2,8-10; examples 1,2,4	1-3,5,6, 12,19, 22,23
P,X	DE 199 22 578 A (BENCKISER NV) 23 November 2000 (2000-11-23)  page 2, line 28 - line 44 claims 1,10; figure; examples 1-7	1,2,12, 19,20, 22,23

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

F01, EP 01/10807

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0042148	A 20-07-2000	WO 0042148 A1	20-07-2000
		AU 2319899 A	01-08-2000
		AU 2609700 A	01-08-2000
		AU 2610500 A	01-08-2000
		BR 0007817 A	06-11-2001
		EP 1141199 A1	10-10-2001
		EP 1141200 A1	10-10-2001
		EP 1141202 A1	10-10-2001
		WO 0042155 A1	20-07-2000
		WO 0042156 A1	20-07-2000
EP 0979865	A 16-02-2000	AU 4964299 A	07-02-2000
		AU 4964399 A	07-02-2000
		AU 4964499 A	07-02-2000
		AU 4968699 A	07-02-2000
		AU 4978599 A	07-02-2000
		AU 5093599 A	07-02-2000
		AU 5093699 A	07-02-2000
		BR 9912150 A	10-04-2001
		BR 9912157 A	10-04-2001
		BR 9912833 A	09-10-2001
		BR 9912834 A	02-05-2001
		BR 9912836 A	02-05-2001
		BR 9912838 A	02-05-2001
		CN 1309692 T	22-08-2001
		CN 1309693 T	22-08-2001
		CN 1309694 T	22-08-2001
		DE 29911484 U1	24-02-2000
		DE 29911486 U1	18-11-1999
		DE 29923872 U1	30-08-2001
		DE 29923873 U1	26-07-2001
		DE 29923874 U1	30-08-2001
		DE 29923876 U1	30-08-2001
		EP 1104805 A2	06-06-2001
		EP 1103595 A2	30-05-2001
		EP 1103596 A2	30-05-2001
		EP 1103597 A2	30-05-2001
		EP 0976819 A1	02-02-2000
		EP 0979864 A1	16-02-2000
		EP 0979865 A1	16-02-2000
		EP 0979866 A1	16-02-2000
		EP 1097191 A2	09-05-2001
		EP 1098955 A2	16-05-2001
		EP 1097192 A2	09-05-2001
		EP 1133542 A1	19-09-2001
		EP 1144567 A2	17-10-2001
		EP 1144584 A2	17-10-2001
		FI 4406 U1	18-05-2000
		FI 4407 U1	18-05-2000
		FI 4408 U1	18-05-2000
		FI 4409 U1	18-05-2000
		FR 2782089 A1	11-02-2000
		FR 2782090 A1	11-02-2000
		FR 2782091 A1	11-02-2000
		FR 2782092 A1	11-02-2000
		GB 2339790 A ,B	09-02-2000
		GB 2339791 A ,B	09-02-2000
		GB 2339792 A ,B	09-02-2000

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l. Application No

PCT/EP 01/10807

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0979865	A	GB	2339793 A , B		09-02-2000
WO 9927063	A	03-06-1999	BR 9807007 A DE 29823751 U1 EP 0973862 A1 ES 2142783 T1 JP 2001509837 T WO 9927063 A1		14-03-2000 13-01-2000 26-01-2000 01-05-2000 24-07-2001 03-06-1999
WO 9924548	A	20-05-1999	BR 9813201 A BR 9814021 A BR 9814022 A EP 1032642 A1 EP 1032643 A1 EP 1032644 A1 WO 9924547 A1 WO 9924548 A1 WO 9924549 A1 WO 9924550 A1 US 6274538 B1		29-08-2000 26-09-2000 26-09-2000 06-09-2000 06-09-2000 06-09-2000 20-05-1999 20-05-1999 20-05-1999 20-05-1999 14-08-2001
WO 0044869	A	03-08-2000	AU 2103300 A AU 2434300 A BR 9916973 A WO 0044869 A1 WO 0044870 A1 EP 1147171 A1 EP 1147172 A1 US 6306814 B1		18-08-2000 18-08-2000 06-11-2001 03-08-2000 03-08-2000 24-10-2001 24-10-2001 23-10-2001
DE 19922578	A	23-11-2000	DE 19922578 A1 AU 4757900 A WO 0070008 A1		23-11-2000 05-12-2000 23-11-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

F, EP 01/10807

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C11D17/00 C11D1/825 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 42148 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 20. Juli 2000 (2000-07-20)  Seite 8, Absatz 1 – Absatz 3 Seite 9, Absatz 3 Seite 10, Absatz 3 Seite 15, Absatz 2 –Seite 16, Absatz 1 Beispiele IV-VI —	1-3, 7, 12, 19, 22, 23
X	EP 0 979 865 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 16. Februar 2000 (2000-02-16)  Seite 2, Zeile 45 –Seite 3, Zeile 54 Seite 4, Zeile 22 – Zeile 42 Seite 6, Zeile 10 – Zeile 29 Seite 8, Zeile 50 –Seite 11, Zeile 39 Anspruch 1; Beispiele IV-VI — —/—	1-3, 6-9, 12, 19-23

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

15. November 2001

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Diebold, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir	onales Aktenzeichen
I ... EP 01/10807	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 27063 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 3. Juni 1999 (1999-06-03) Seite 2, Zeile 21 - Zeile 30 Seite 24, Zeile 1 -Seite 34, Zeile 24 Seite 83, Zeile 8 -Seite 85, Zeile 19 Ansprüche 1,12; Beispiele 1-4	1-3,5-9, 12,19-23
X	WO 99 24548 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 20. Mai 1999 (1999-05-20) Seite 2, Zeile 21 - Zeile 30 Seite 17, Zeile 20 -Seite 28, Zeile 10 Seite 76, Zeile 27 -Seite 79, Zeile 9 Anspruch 1; Beispiele 1-4	1-3,5-9, 12,19-23
X	WO 00 44869 A (UNILEVER PLC (GB); LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 3. August 2000 (2000-08-03) Seite 1, Zeile 3 - Zeile 13 Seite 1, Zeile 20 -Seite 2, Zeile 1 Seite 3, Zeile 20 -Seite 4, Zeile 7 Seite 16, Zeile 15 -Seite 17, Zeile 8 Anspruch 1; Abbildungen 1A,1B,2,8-10; Beispiele 1,2,4	1-3,5,6, 12,19, 22,23
P,X	DE 199 22 578 A (BENCKISER NV) 23. November 2000 (2000-11-23)  Seite 2, Zeile 28 - Zeile 44 Ansprüche 1,10; Abbildung; Beispiele 1-7	1,2,12, 19,20, 22,23

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichung

1, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 01/10807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0042148	A	20-07-2000		WO 0042148 A1	20-07-2000
				AU 2319899 A	01-08-2000
				AU 2609700 A	01-08-2000
				AU 2610500 A	01-08-2000
				BR 0007817 A	06-11-2001
				EP 1141199 A1	10-10-2001
				EP 1141200 A1	10-10-2001
				EP 1141202 A1	10-10-2001
				WO 0042155 A1	20-07-2000
				WO 0042156 A1	20-07-2000
EP 0979865	A	16-02-2000		AU 4964299 A	07-02-2000
				AU 4964399 A	07-02-2000
				AU 4964499 A	07-02-2000
				AU 4968699 A	07-02-2000
				AU 4978599 A	07-02-2000
				AU 5093599 A	07-02-2000
				AU 5093699 A	07-02-2000
				BR 9912150 A	10-04-2001
				BR 9912157 A	10-04-2001
				BR 9912833 A	09-10-2001
				BR 9912834 A	02-05-2001
				BR 9912836 A	02-05-2001
				BR 9912838 A	02-05-2001
				CN 1309692 T	22-08-2001
				CN 1309693 T	22-08-2001
				CN 1309694 T	22-08-2001
				DE 29911484 U1	24-02-2000
				DE 29911486 U1	18-11-1999
				DE 29923872 U1	30-08-2001
				DE 29923873 U1	26-07-2001
				DE 29923874 U1	30-08-2001
				DE 29923876 U1	30-08-2001
				EP 1104805 A2	06-06-2001
				EP 1103595 A2	30-05-2001
				EP 1103596 A2	30-05-2001
				EP 1103597 A2	30-05-2001
				EP 0976819 A1	02-02-2000
				EP 0979864 A1	16-02-2000
				EP 0979865 A1	16-02-2000
				EP 0979866 A1	16-02-2000
				EP 1097191 A2	09-05-2001
				EP 1098955 A2	16-05-2001
				EP 1097192 A2	09-05-2001
				EP 1133542 A1	19-09-2001
				EP 1144567 A2	17-10-2001
				EP 1144584 A2	17-10-2001
				FI 4406 U1	18-05-2000
				FI 4407 U1	18-05-2000
				FI 4408 U1	18-05-2000
				FI 4409 U1	18-05-2000
				FR 2782089 A1	11-02-2000
				FR 2782090 A1	11-02-2000
				FR 2782091 A1	11-02-2000
				FR 2782092 A1	11-02-2000
				GB 2339790 A ,B	09-02-2000
				GB 2339791 A ,B	09-02-2000
				GB 2339792 A ,B	09-02-2000

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0979865	A	GB	2339793 A , B		09-02-2000
WO 9927063	A	03-06-1999	BR 9807007 A DE 29823751 U1 EP 0973862 A1 ES 2142783 T1 JP 2001509837 T WO 9927063 A1		14-03-2000 13-01-2000 26-01-2000 01-05-2000 24-07-2001 03-06-1999
WO 9924548	A	20-05-1999	BR 9813201 A BR 9814021 A BR 9814022 A EP 1032642 A1 EP 1032643 A1 EP 1032644 A1 WO 9924547 A1 WO 9924548 A1 WO 9924549 A1 WO 9924550 A1 US 6274538 B1		29-08-2000 26-09-2000 26-09-2000 06-09-2000 06-09-2000 06-09-2000 20-05-1999 20-05-1999 20-05-1999 20-05-1999 14-08-2001
WO 0044869	A	03-08-2000	AU 2103300 A AU 2434300 A BR 9916973 A WO 0044869 A1 WO 0044870 A1 EP 1147171 A1 EP 1147172 A1 US 6306814 B1		18-08-2000 18-08-2000 06-11-2001 03-08-2000 03-08-2000 24-10-2001 24-10-2001 23-10-2001
DE 19922578	A	23-11-2000	DE 19922578 A1 AU 4757900 A WO 0070008 A1		23-11-2000 05-12-2000 23-11-2000